

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年3月1日 (01.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/023976 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 4/10 (2006.01) C23C 4/18 (2006.01)  
C23C 4/06 (2006.01)

(HARADA, Yoshio) [JP/JP]; 〒6740057 兵庫県明石市  
大久保町高丘1丁目8番18号 Hyogo (JP). 寺谷 武馬  
(TERATANI, Takema) [JP/JP]; 〒6580025 兵庫県神戸  
市東灘区魚崎南町4丁目12番19号 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/316788

(74) 代理人: 小川 順三, 外(OGAWA, Junzo et al.); 〒  
1040061 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館  
銀座ビル Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2006年8月21日 (21.08.2006)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護  
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,  
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2005-239523 2005年8月22日 (22.08.2005) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トーカ  
ロ株式会社 (TOCALO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6580013  
兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号 Hyogo  
(JP).

(72) 発明者: および

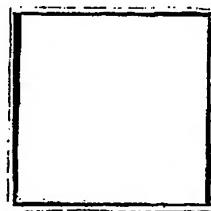
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 原田 良夫

[続葉有]

(54) Title: STRUCTURAL MEMBER COATED WITH SPRAY COATING FILM EXCELLENT IN DAMAGE RESISTANCE  
AND THE LIKE, AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材およびその製造方法

a 電子ビーム照射前 AA



BB 色相 (Munsell)  
N 9. 2 5 ~ N 9. 5

b 電子ビーム照射後 CC



BB 色相 (Munsell)  
2. 5 Y 8 / 2

AA... BEFORE IRRADIATION WITH ELECTRON BEAM

BB... COLOR PHASE (MUNSELL)

CC... AFTER IRRADIATION WITH ELECTRON BEAM

(57) Abstract: The object is to overcome the disadvantages of a white Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spray coating film, i.e., a porous structure, a weak interparticle binding, and poor damage resistance, thermal resistance, corrosion resistance or abrasion resistance, as well as a high degree of reflection of light. Disclosed is a structural member coated with a spray coating film which has excellent damage resistance and the like. The structural member comprises a colored spray coating film and a base material having the surface coated with the spray coating film, wherein the spray coating film comprises achromatic or chromatic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> having a lower lightness than that of gray color. Also disclosed is a method for production of the structural member.

(57) 要約: 白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の有する課題、即ち、皮膜が多孔質で粒子間結合力が弱く、耐損傷性、耐食性、耐熱性あるいは耐摩耗性などに乏しいうえ、光の反射率が高いという欠点を解消することを目的とし、基材の表面が、灰白色よりも低明度の無彩色もしくは有彩色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる色つき溶射皮膜に

WO 2007/023976 A1

[続葉有]



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 國際調査報告書

## 明細書

## 耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、耐損傷性に優れる他、熱放射特性や、耐食性、機械的特性などの諸特性に優れる溶射皮膜被覆部材およびその製造方法に関するものであり、とくに基材表面に灰白色よりも低明度の色付き溶射皮膜を形成する技術に関するものである。

10

## 背景技術

溶射法は、金属やセラミック、サーメットなどの溶射粉末材料をプラズマ炎や可燃性ガスの燃焼炎によって溶融し、その溶融した粒子を加速させて、被溶射体（基材）の表面に吹き付けることによって、該溶融粒子を順次に堆積させて、一定の厚みにして皮膜化させる表面処理技術である。このようなプロセスによって形成された溶射皮膜は、該皮膜を構成する前記堆積粒子の相互結合力の強弱や未結合粒子の有無によって、皮膜の機械的性質や化学的性質に大きな差が生ずる。  
このため、従来の溶射技術は、溶射粉末材料の完全溶融による溶融粒子どうしの相互結合力を強化して、未溶融粒子をなくすこと、飛行する溶融粒子に対して大きな加速力を附加して、被溶射体の表面に強い衝突エネルギーを発生させることによって粒子間結合力を向上させることにより、気孔率を下げる、あるいは被処理体（基材）との密着力を強化することなどを開発目標としている。

例えば、特開平1-139749号公報では、50～200 hPaのアルゴン雰囲気中で金属粒子をプラズマ溶射する減圧プラズマ溶射法によって、金属粒子の相互結合力を向上させたり、気孔発生原因の一つである粒子表面に生成する酸化膜を低減させる方法を提案している。

このような技術開発によって、近年、溶射皮膜は、その機械的強度等の特性を

向上させることができたが、熱放射特性まで向上させる技術ではなかった。とくに、溶射皮膜の表色を調整して、熱放射特性、その他の特性を向上させるという考え方ではない。この点に関し、一般的なセラミック溶射皮膜の色は、例えば、溶射粉末材料としての酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 粉末は、黒色に近い濃緑色であるが、  
5 これをプラズマ溶射した場合、黒色の皮膜になる。

このように、セラミック溶射皮膜の色は、一般に、溶射用粉末材料自体の生成  
10 り色がそのまま成膜された溶射皮膜の色として再現されるのが普通である。例えば、酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  で示す) は、粉末材料自体はもとより、この粉末材料を溶射して形成される溶射皮膜の色もまた白色になる。とくに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$   
15 は、他の多くの酸化物セラミックに比較して主成分の  $\text{Al}$  と  $\text{O}_2$  との化学的結合力  
が強く、Ar ガスを主成分とするガスプラズマ炎を熱源とするプラズマ溶射法  
(このプラズマ中には、多量の電子が含まれている) によって成膜しても白色に  
なる。

ところで、多孔質な金属質溶射皮膜を構成する粒子の相互結合力を改善するに  
15 は、JIS H 8303 (自溶合金溶射) に規定されているような方法がある。  
この方法は、溶射皮膜形成後、これを酸素ーアセチレン炎や高周波誘導加熱法、  
電気炉などによって、溶射皮膜のみを融点以上に加熱する再溶融処理法である。

その他、溶射粒子の相互結合力を増大させる方法としては、電子ビーム等を照  
射する技術がある。たとえば、特開昭 61-104062 号公報には、金属皮膜  
20 に電子ビームやレーザビームを照射してこの皮膜を再溶融して封孔する方法が、  
そして、特開平 9-316624 号公報には、炭化物サーメット皮膜や金属皮膜  
の表面に対して電子ビームを照射して、皮膜の性能を向上させる方法が、さらに、  
特開平 9-048684 号公報には、導電部を形成するためのセラミックスに短  
波長光ビームを照射することによって、酸素原子が脱離して金属状態を呈するこ  
25 とにより、導電性を現出させる方法が開示されている。

しかし、これらの先行技術は、金属皮膜や炭化物サーメット皮膜を対象とし、  
これら皮膜の気孔の消滅や密着性の向上を目的としたものであり、また、セラミ

ックス皮膜を短波長光ビーム照射する方法も、皮膜に導電性を付与することを開示しているものの、皮膜の色を意図的に変化させることについて開示するものではない。

こうした電子ビーム照射についての従来技術の考え方は、特開平9-3166  
5 24号公報の〔0011〕段落に説明されているように、溶射材料を電子ビーム  
処理するには、電気伝導性皮膜が必要であるという考え方が前提になっていたか  
らと思われる。

さらに、特開2002-89607号公報には、ガスターピン用の熱遮蔽皮膜  
の形成に際して、電子ビーム熱源をZrO<sub>2</sub>系セラミックス材料の加熱蒸発源とし、  
10 PVDプロセスによって、柱状組織を有するトップコートの形成に利用する成膜  
方法が開示されている。ただし、この方法は、電子ビーム熱源を用いたZrO<sub>2</sub>系  
セラミック層の形成方法であり、一旦形成されたセラミック皮膜を再溶融する技  
術ではない。

### 15 発明の開示

従来のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜は、一般に、溶射粉末材料の固有の色である白色系で  
あり、発明者らの経験では、この溶射皮膜は、近年の先端工業の分野での求め件  
に、十分に応えられていないのが実情である。即ち、

- (1) 白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の相互結着力が弱く、そのため、  
20 プラストエロージョンのような外部からの衝撃を受けると粒子が局部的に脱落し  
やすく、この部分が皮膜全体の破壊の起点となって、皮膜の耐損傷性が悪い。
- (2) 白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜は、光の反射率が極めて高く、そのために良好な  
熱放射率が求められる分野の被覆部材として相応しいものとは言えない。
- (3) 白色の溶射皮膜は、部材の使用環境が、半導体加工装置内部のような高度  
25 な清浄性が必要とされるところでは、有彩色のパーティクルが付着するため、必  
要以上の頻度で洗浄を繰返す必要が生じ、作業効率の低下と製品コストの上昇を  
招く。

(4) 白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜は、皮膜を構成する溶射粒子の接触面積が小さく、粒子相互の結合力が弱く、空隙（気孔）の多い多孔質の皮膜となる。そのため、この皮膜は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子自体は耐食性が優れているとしても、皮膜の気孔中に環境の腐食成分（例えば、水分、酸、塩類、ハロゲンガスなど）が侵入しやすく、  
5 基材の腐食や皮膜の剥離が起りやすい。

(5) 白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜は、多孔質で粒子間結合力が弱いうえ、溶射熱源中で十分な溶融現象を経ていないことが多い。そのため、弗素ガス、O<sub>2</sub>ガス、弗化物ガスなどが含まれる環境下におけるプラズマエッチングやプラズマクリーニング処理時において、エッチングされやすく、耐用期間が短い。しかも、プラズ  
10 マエッチングされた皮膜の粒子は、微細なパーティクルとなって環境を汚染し、半導体加工製品の品質の低下を招く。

(6) 白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜は、この皮膜を構成する粒子の相互結合力が弱いため、皮膜を機械加工する際、しばしば粒子が脱落し、精密加工ができない。  
本発明の目的は、従来技術が抱えている上述した課題に鑑み開発したものであ  
15 って、とくに、耐損傷性に優れる他、熱放射特性や耐摩耗性等の機械的、耐食性等の化学的特性および耐プラズマエッチング特性等に優れる複酸化物の溶射皮膜被覆部材を提案することにある。

本発明では、従来技術のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜さらに改善してなる下記要旨構成の溶射皮膜被覆材料およびその製造方法を提案する。

20 (1) 基材の表面が、灰白色（5Y 9/1）よりも低明度の無彩色（例えばパールグレイN-7など）もしくは有彩色（例えば、砂色2. 5Y 7. 5/2など）のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる色付き溶射被膜にて被覆されている耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

25 (2) 基材の表面と前記色つき溶射皮膜との間に、金属・合金、もしくはサーメットの溶射皮膜からなるアンダーコートが設けられている耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

(3) 前記色つき溶射皮膜は、電子ビーム照射処理あるいはレーザービーム照

射処理によって、溶射粉末材料の固有色である白色（N—9.5程度）がもつ明度を下げるかまたは色相、彩度を変えて灰白色（5Y 9/1）よりも濃い無彩色もしくは有彩色にした耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

（4）前記色つき溶射皮膜は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射粒子の堆積によって、50～200  
5  $\mu\text{m}$  厚さにしたものである耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

（5）前記色つき溶射皮膜は、表面から50  $\mu\text{m}$  未満までの範囲の部分が、電子ビーム照射あるいはレーザービーム照射によって、再溶融後、凝固した層である耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

（6）上記アンダーコートは、Ni およびその合金、Mo およびその合金、Ti  
10 およびその合金、Al およびその合金、Mg 合金のうちから選ばれるいずれか1種以上の金属もしくは合金、またはこれらの金属・合金とセラミックスからなるサーメットを50～500  $\mu\text{m}$  の厚さに形成した溶射皮膜である耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。

（7）基材の表面に直接、またはその基材表面に形成したアンダーコートの表面  
15 に、白色の固有色を有する $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射粉末材料を溶射し、次いで、その溶射によって得られた白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜の表面を、電子ビーム照射あるいはレーザービーム照射することによって、該溶射皮膜の表面の色を灰白色（5Y 9/1）よりも低明度の無彩色もしくは有彩色に変化させる耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

20 （8）前記電子ビーム照射あるいはレーザービーム照射処理によって、白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜の表面から50  $\mu\text{m}$  未満の部分を、灰白色（5Y 9/1）よりも低明度の無彩色もしくは有彩色に変化させる耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

本発明は、基本的には、白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜が具えている諸特性、例えば、  
25 ハロゲンまたはハロゲン化合物のガス雰囲気中における耐プラズマエロージョン性に優れるため、精密な加工精度と清浄な環境が要求される最近の半導体加工装置用部材として好適に用いることができ、半導体加工製品の品質および生産性の

向上に大きく貢献できるものである。それに加えて、本発明は、溶射皮膜の表色を砂色（2. 5Y 7. 5/2）や灰汁色（2. 5Y 6/1）のような色合いにしたことで、耐損傷性や熱放射特性に優れると共に、とくに電子ビーム照射あるいはレーザービーム照射の処理を施したものでは皮膜表面が平滑で、皮膜を構成している $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射粒子が相互に融合し、緻密な皮膜を形成していることから、摺動特性や耐食性、耐摩耗性等が一段と向上して、工業分野用製品として長期間に亘る使用が可能となる。

さらに、本発明の色つき $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜は、熱放射および受熱効率の高い特性が要求される加熱ヒータ類の保護皮膜として有望である。

また、本発明は上記諸特性を有する溶射皮膜被覆部材を、電子ビーム照射処理あるいはレーザービーム照射処理の採用によって有利に製造することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1（a）は、白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末材料を大気プラズマ溶射法して形成された白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の写真、図1（b）は、前記白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の表面をさらに、電子ビーム照射することによって、砂色に変化させた色つき $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の写真である。

図2（a）は、電子ビーム照射後の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の表面、図2（b）は断面の光学顕微鏡写真である。

図3（a）は、電子ビーム照射前、図3（b）は、電子ビーム照射後の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜断面を模式的に示したものである。

図4（a）は、電子ビーム照射前、図4（b）は、電子ビーム照射後の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜断面を示すTEM写真および結晶構造像である。

図5（a）は電子ビーム照射前、（b）は電子ビーム照射後の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜表面のX線回折パターンである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 溶射粉末材料およびこの材料を溶射したときに得られる溶射皮膜の固有の色である白色 (N-9.5) の皮膜を、灰白色 (5Y 9/1) よりも色の濃い (明度値の小さい : 低明度) 無彩色 (<N-9) もしくは有彩色 (<V-9) の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜にすることが、特徴の1つである。つまり、前記溶射粉末材料の色 (固有色) は、マンセル表記で N-9.5 (白色またはスノーホワイトともいう) 程度であるが、本発明では、それを、灰白色 (5Y 9/1) より濃い色 (明度値の小さい色)、例えば、パールグレイ (N-7.0)、鈍色 (N-4.0) 程度の無彩色、あるいは、マンセル表記の明度が、アイボリーの明度である V-8.5 (N-8.5 に相当) 程度以下、より好ましくは、V:7.5 以下の数値で表わさせる有彩色、例えば、砂色 (2.5 Y 7.5/2)、スカイグレイ (7.5B 7.5/0.5)、灰汁色 (2.5 Y 6/1)、鉛色 (2.5PB 5/1) などの色をもつ溶射皮膜にするものである。

これらの表色は、後述する溶射皮膜を電子ビーム照射あるいはレーザービーム照射を制御することによって、実現することができる。以下、本発明において、このような色を付加した溶射皮膜を、固有色溶射皮膜 (白色) と対比して色つき溶射皮膜と言う。

以下、本発明に係るアイボリーなどの色つき  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜の製造方法を述べると共に、その色つき溶射皮膜の特徴について説明する。

#### 20 (1) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の形成による部材の製造方法

$\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜は、被溶射体 (基材) の表面をプラスト処理によって粗面化した後、その表面に直接、または該基材の表面にまず金属・合金、サーメットのアンダーコートを施工し、そのアンダーコートの表面に市販の白色の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射粉末材料をプラズマ溶射法などの方法によって形成することができる。この溶射皮膜の外観は当初、溶射粉末材料と同じ白色の溶射皮膜になる。

本発明において、基材表面に溶射して形成する前記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜は、大気プラズマ溶射法、減圧プラズマ溶射法、高速フレーム溶射法、爆発溶射法、水を

プラズマ源とする水プラズマ溶射法などの溶射法が適用できるが、これらの溶射法によって形成される $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の外観はいずれも白色である。

- 本発明において、この $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の形成に当っては、基材表面にまず、前記アンダーコートを形成し、その上に皮膜形成したものでもよい。この場合、
- 5 そのアンダーコート材料としては、Niおよびその合金、Moおよびその合金、Tiおよびその合金、Tiおよびその合金、Alおよびその合金、Mg合金などから選ばれる1種以上の金属・合金、またはこれらとセラミックスとの混合物からなるサーメットを用いて、厚さ50～500μm程度に施工することが好ましい。
- 10 このアンダーコートの役割は、基材表面を腐食性環境から遮断して耐食性を向上させるとともに、基材と $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ 複酸化物層との密着性の向上を図ることにある。従って、このアンダーコートの厚さが50μmより薄いと、アンダーコートとしての作用機構（基材に対する化学的保護作用）が弱いだけでなく、均一な成膜が困難であり、一方、アンダーコートの厚さが500μmを超えると、被覆効果が飽和し、積層作業時間の増加による生産コストの上昇を招く。

また、常にトップコートとなるこの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の厚さは、50～2000μm程度の範囲が好適である。膜厚が50μm未満では、膜厚の均等性に欠ける他、酸化物セラミック皮膜としての機能、例えば、耐エロージョン性、耐プラズマエロージョン性などに対する耐久性を十分に発揮できないからである。一方、

20 その厚さが2000μmより大きくなると、皮膜を構成する粒子の相互結合力がさらに弱くなるとともに、皮膜の残留応力が大きくなつて、皮膜自体の機械的強度が低下するので、実用環境において僅かな外部応力の作用によつても皮膜が破壊され易くなる。

本発明で用いる溶射粉末材料は、前記アルミナを粉碎し、粒径5～80μmの粒度範囲内の粉末としたものを用いる。その理由は、この粉末材料の粒径が5μmより小さいと、粉末に流動性が低下し、溶射ガンへの平均した供給ができず、溶射皮膜の厚さが不均等となる。一方、粒径が80μm超の場合では、溶射熱源

中において完全に溶融しないまま成膜される結果、得られる皮膜が多孔質化すると共に、粒子相互の結合力および基材との密着力が弱くなり、かつ膜質が粗くなるとともに、基材およびアンダーコートとの接合力が低下するので好ましくない。

また、溶射皮膜を形成するための基材としては、Al<sub>1</sub>およびそのAl合金、ス  
5 テンレス鋼のような耐食鋼、Tiおよびその合金、セラミック焼結体（例えば、酸化物、窒化物、硼化物、珪化物、炭化物およびこれらの混合物）をはじめ、石英、ガラス、プラスチックなどの素材も使用することができる。また、これらの素材上に、各種のめっき層を形成したり、蒸着層を施したものも使用できる。

（2）Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の着色化のための電子ビームあるいはレーザービームによる照射処理  
10

本発明は、上述したように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射粉末材料と同じ色である白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の表面に対し、電子ビームあるいはレーザービーム（以下、電子ビーム等と言う。）により照射処理を行う。この電子ビーム等の照射は、該皮膜表面のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を相互に融合させて緻密化を図ると共に、皮膜表面の色を白色から  
15 少なくともアイボリー色（2.5Y 8.5/1.5）、好ましくは灰汁色（2.5Y 6/1）程度に変化させるための処理であり、即ち、該溶射皮膜の表層部は、白色（N-9.5）からややN値の小さい無彩色（N-9.0）または有彩色の表色がさらに濃いもの（灰白色：5Y 9/1、アイボリー：2.5Y 8.5/1.5など）にするのに適用される。

20 また、この電子ビーム等の照射処理では、アイボリー色などに変色したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射粒子の表層部がビームの照射によって局部的に溶融状態になるため、皮膜表面が全体にわたって平滑化する傾向がある。しかも、溶射皮膜の形成時に、溶射熱源の不測によって十分な加熱が行われず、未溶融状態で堆積したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子  
25 が存在することによって起こる局部的な粒子の脱落、気孔率の上昇、耐食性や耐摩耗性などの低下原因を完全に消失させることができる。

このような溶射皮膜の溶融、緻密化現象は、電子ビーム等の照射回数を増加したり、照射時間を長くしたり、その出力を上げることによって、次第に該皮膜表

面から内部にも及んでいくので、溶融深さは、これらの条件を変えることによって制御可能である。なお、実用的には $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の溶融深さがあれば、本発明の目的に適合するものが得られる。

なお、電子ビーム照射条件としては、空気を排出した照射室に、不活性ガス（Arガス等）を導入し、例えば、次のような条件で処理することが推奨されるが、照射の効果が、溶射皮膜の表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで得られるものであれば、下記の条件を外れるものであってもよい。

照射雰囲気： $10 \sim 0.0005\text{ Pa}$

照射出力 :  $0.1 \sim 8\text{ kW}$

10 照射速度 :  $1 \sim 30\text{ m/s}$

また、レーザービーム照射としては、YAG結晶を利用したYAGレーザ、また媒質がガスの場合にはCO<sub>2</sub>ガスレーザ等を使用することが可能である。このレーザービーム照射処理としては、次のような条件で処理することが推奨されるが、上記と同様に照射の効果が、溶射皮膜の表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで得られるものであれば、下記の条件を外れるものであってもよい。

レーザー出力 :  $0.1 \sim 10\text{ kW}$

レーザービーム面積 :  $0.01 \sim 2500\text{ mm}^2$

照射速度 :  $5 \sim 1000\text{ mm/s}$

図1は、大気プラズマ溶射して得られた白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の外観（a）と、その白色の溶射皮膜の表面に対して、電子ビームを照射した後の色つき溶射皮膜の外観図（b）を示したものである。

なお、図1（a）は、幅 $50\times$ 長さ $50\times$ 厚さ $10\text{ mm}$ のアルミニウム製基板（A5052）上に、大気プラズマ溶射により膜厚が $250\text{ }\mu\text{m}$ のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜を形成した後、平面研削仕上げをしたものであり、図1（b）は、図1（a）の溶射皮膜表面に電子ビームを加速圧力 $28\text{ kV}$ 、照射雰囲気 $<0.1\text{ Pa}$ の条件下照射したものである。

この図示例では、電子ビームの照射によって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の表色がN-

9. 25～9. 5（白色）から、2. 5Y 8/2に変化し、ほぼ砂色（2. 5Y 7. 5/2）もしくは灰汁色（2. 5Y 6/1）程度を示すものとなった。なお、電子ビーム等を照射したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜表面の色変化の原因は、現在のところ発明者らは十分に解明はしていないが、次に示すような事項が単独または5 は複合的に作用しているものと考えている。

- (I) 溶射粉末材料としてのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に、電子ビーム等の照射雰囲気のように、酸素分圧が低い条件で、多量の電子による加熱溶融作用を受けることによって、微量の不純物の含有が着色化に寄与する。
- (II) 電子ビーム等の溶射室中に配設されている金属製部材の一部が、電子ビーム等の照射を受けて、極く微量ながら微細な有色の粉じんとなって溶射皮膜の溶融面に混入する。

(III) 電子ビーム等の照射雰囲気中の低酸素分圧でかつ還元性の強い電子の多量照射によって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の1部の酸素が局部的に消失してAl<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>のような形に変化する。ただし、電子ビーム等の照射による白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の着色15 化は、前掲の照射条件では100%の確率で得られるものである。

(3) 電子ビーム等の照射を施したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の外観および皮膜断面の概要

発明者らの研究によると、電子ビーム等の照射処理を施したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の外観は、灰白色やアイボリー、あるいは砂色、灰汁色などの色に変化するとともに、その表面および断面を光学顕微鏡（SEM-BEI像）を用いて観察すると（図2(a)、(b)）、小さな割れが網目状に発生していることが判明した。この網目状の割れは、電子ビーム等の照射によって溶融したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子が相互に融合して大きな平滑面を形成した後、冷却する過程において、体積が収縮するために発生したものと考えられる。また、図2(b)の断面図からわかるように、20 電子ビーム照射後のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の表面に発生した熱収縮に起因する割れは、表面に限られ、皮膜の内部まで貫通しているものではなく、皮膜の耐食性に影響を与える割れではない。なお、照射部を予熱したり、照射後徐冷することによって、25

割れのない照射面をつくることができる。

一方、電子ビーム照射影響部（照射によって皮膜の形態が変化した部分）のその下層部では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜特有の気孔の多い皮膜構造が残存するので、熱衝撃に対しては、これらの皮膜構造が有利に作用するものと考えられる。

5 また、図3に電子ビーム照射前（a）と照射後（b）の溶射皮膜の断面状態を模式的に示し、さらに、図4に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜断面について電子ビーム照射前（a）と照射後（b）のTEM写真および結晶構造像を比較して示す。図3（a）および図4（a）に示す非照射部では、皮膜を構成している粒子がそれぞれ独立して石垣状に堆積する一方、大小さまざまな空隙（気孔）の存在し、表面の粗さが大きい。これに対して照射部（図3（b）、図4（b））では、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  複酸化物粒子の溶射皮膜上にミクロ組織の異なる新たな層が生成している。この層は、前記溶射粒子が相互に融合し、空隙の少ない緻密な層になったものである。

また、図4の結晶構造像より、皮膜を構成する $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の結晶型が、電子ビーム照射前は $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ （立方晶系スピネル）であったのに対し、電子ビームの照射により $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ （三方晶系鋼玉型）に変態していることがわかった。さらに、X線回折により $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜表面への電子ビーム照射前と電子ビーム照射後の結晶構造を確認した（図5）。その結果、電子ビームの照射により、皮膜中の $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の結晶型が、 $\gamma$ 型から $\alpha$ 型に変態し、粒子の安定性が向上することが確認できた。

なお、図3に示す符号21は基材、22は皮膜を構成している $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子、23は皮膜の空隙部、24は $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の相互粒界部、25は粒界に沿った貫通気孔部、26は電子ビーム照射による $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の融合部、27は $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の融合部に発生した微細な熱収縮割れである。

#### 25 (4) 電子ビーム等を照射した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の特徴

本発明の色つき $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜は、プラズマ溶射などによって形成された一般的な従来の白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜の物理・化学的特性（例えば、硬く耐摩耗

性に優れるほか、耐食性、電気絶縁性を有する)を損うことなく、次のような機能も具備するものである。

- (a) 電子ビーム等が照射された色付き $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の表面は、一旦は完全に溶融し、皮膜を構成する $5 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が相互に融合して一體化するので、溶射皮膜表面近傍(表面から $50 \mu\text{m}$ 深さまで)の機械的強度が向上し、破壊され難くなる。
- (b) 電子ビーム等の照射によって、色付き $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の表面は、照射処理前の表面粗さの最大粗さ( $R_y$ )が、 $16 \sim 32 \mu\text{m}$ であったのに対し、照射処理後は、溶融現象によって最大粗さ( $R_y$ )が、 $6 \sim 18 \mu\text{m}$ 程度と著しく平滑化するため、溶射皮膜特有の未溶融粒子や凸起状に付着している粒子が消滅し、そのために摺動特性が向上する。しかも、溶射皮膜表面の機械加工精度が向上し、精度の高い溶射被覆部材を作ることができる。
- (c) 電子ビーム等の照射された $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜表面では、溶融現象によって溶射皮膜に存在している気孔、特に皮膜の表面から基材に通じている貫通気孔が消失するので、皮膜のみならず基材の耐食性が飛躍的に向上する。
- (d) 上述したように、電子ビーム等の照射された $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜は、溶射直後の白色(N-9.5)からアイボリー(2.5Y 8.5/1.5)などの色に変化し、光の反射率が低下する一方、輻射熱の吸収効率が向上するので、色調の変化を利用した部材への新しい展開が期待できる。
- (e) 電子ビーム等の照射された $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜表面は、上記(a)～(d)の作用効果によって、耐プラズマエロージョン性が著しく向上する。従って、本発明に係る電子ビーム照射された色つき $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜は、これを清浄な環境が要求されている半導体製造・検査・加工装置用部材の表面に被覆すると、耐プラズマ侵食性が向上し、自らが環境汚染源となるパーティクルの発生現象が低下する。その結果、本発明によれば環境の清浄化保持に著しい効果を発揮するとともに、装置の洗浄回数の減少に伴う生産性の向上にも大きく寄与する。
- (f) 電子ビーム等の照射処理によって、皮膜を構成する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の結晶型

は、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（立方晶系スピネル）から $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（三方晶系鋼玉型）に変態し、結晶レベルで粒子の安定性が向上する。

#### （5）着色化したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜の熱分光特性

本発明の方法で、砂色（2. 5Y 7. 5/2）に変化した色付きAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜は、熱分光特性が大きく変化する。このことは、発明者らが行った次のような実験から明らかとなったことである。即ち、SUS 304鋼（寸法：幅30mm×長さ50mm×厚さ3. 2mm）の試験片の表面をプラスト処理した後、この表面に直接、大気プラズマ溶射法によって、白色のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末材料を用いて、120μm厚の溶射皮膜を形成した。その後、この溶射皮膜の表面を電子ビーム照射して砂色に変化させた。

このようして準備したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜を試料として、日立323型紫外可視分光光度計積分球（拡散反射測定用）を用いて、可視域から近赤外域に属する0. 34～4μmの範囲の波長について分光特性を測定した。この測定では、試料が不透明であるため、透過率を零とし、反射率（ $\gamma$ ）を実測することによって、次式から吸収率（ $\alpha$ ）を求めた。

$$\text{吸収率 } (\alpha) = 1 - \gamma$$

表1は、この試験結果を示したものである。白色の溶射皮膜は、供試波長の大部分を反射するため、吸収率（ $\alpha$ ）は0. 05～0. 1程度であるが、砂色に変化したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜では、吸収率が飛躍的に上昇して0. 4～0. 6を示した。比較例として用いたCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の黒色溶射皮膜の吸収率が0. 9～0. 92程度であるのに比較し、僅かな着色に属する砂色でも、分光特性に大きな影響を与えることがわかった。

【表1】

No.	基材	溶射皮膜 材料	電子ビーム 照射の有無	皮膜の外観色		分光特性 (吸収率 $\alpha$ )	備考
				照射前	照射後		
1		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	白色	—	0.05~0.1	比較例
2	SUS304		有	白色	砂色	0.4~0.6	発明例
3		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	黒色	黒色	0.9~0.92	比較例

(備考)

- (1) 溶射皮膜材料の純度は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とも98.0mass%以上の市販品である。
- (2) 電子ビーム照射による皮膜の熱溶融層の厚さは、2~3 μmである。
- (3) 分光特性は、日立323型紫外可視分光光度計積分球を用い、波長0.34~4 μmの条件下、反射率 ( $\nu$ ) を実測し、下記の式から吸収率 ( $\alpha$ ) を求めた。  

$$\text{吸収率 } (\alpha) = 1 - \nu$$

## 実施例

### (実施例 1)

この実施例は、SS 400 鋼の試験片（寸法：幅 50 mm × 長さ 100 mm × 厚さ 3.2 mm）の片面を、プラスト処理した後、その処理面に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射粉末材料を直接、大気プラズマ溶射法によって、膜厚 150 μm の溶射皮膜とした。その後、この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜の表面を電子ビーム照射処理した。このとき、電子ビーム照射の電気出力、照射回数などを変化させて、溶射皮膜表面における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射粒子の溶融状態（溶融深さ）を制御して、電子ビーム照射の影響が、表面からそれぞれ 3 μm、5 μm、10 μm、20 μm、30 μm、50 μm に達する溶射皮膜を準備した。

電子ビーム照射後の試験片の側面および裏面などの基材露出部には、耐食性を有する塗料を塗布し、JIS Z 2371 に規定されている塩水噴霧試験に供して、溶射皮膜の耐食性を調査した。

また、比較例の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜として、電子ビーム照射しない大気プラズマ溶射皮膜を塩水噴霧試験に供試した。

なお、この実施例で用いた電子ビーム照射装置は、次に示す仕様のものを用了。

電子ビーム出力 : 6 kW

加速電圧 : 30 ~ 60 kV

20 ビーム電流 : 5 ~ 100 mA

ビーム径 : 400 ~ 1000 μm

照射霧囲気圧 : 6.7 ~ 0.27 Pa

照射距離 : 300 ~ 500 mm

表 2 は、塩水噴霧試験結果を要約したものである。この結果から明らかなように、比較例の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜 (No. 1) には、セラミック溶射特有の気孔が多数存在していたため、24 時間後には試験片全面にわたって、赤さびが発生したので、以降の試験は中止した。

これに対して、電子ビーム照射した試験片（No. 2～No. 7）では、48時間後でも赤さびの発生は認められず、電子ビーム照射による皮膜表面の溶融層厚が薄い試験片（No. 2、No. 3）のみ96時間後になってはじめて、2～3カ所において小さな赤さびの発生が認められた程度であり、他の試験片について5では、赤さびの発生は見られなかった。

以上の結果から、電子ビーム照射した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の表面では、この皮膜が電子ビームによって溶融し、相互に融合して皮膜に存在している気孔、特に基材に達する貫通気孔の一部が完全に消滅したことによって、塩水が皮膜内部を通って基材表面に達するのを防いでいることがわかった。

10 なお、電子ビーム照射面においても、微細な割れが存在しているが、これらの割れは、電子ビームによって、溶融した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射粒子が冷却収縮する際、ごく表面部分のみに発生するだけであり、基材にまで達するような大きな割れでなく、皮膜の耐食性には影響を与えないことがわかった。

【表2】

No.	基材	溶射皮膜 材料	電子ビーム照射の有無と その影響深さ		塩水噴霧試験結果			備考
			有無	影響深さ ( $\mu\text{m}$ )	24h 後	48h 後	96h 後	
1	SS400 $\text{Al}_2\text{O}_3$	無	—	—	×	実施せず	実施せず	比較例
2		有	3	○	○	○	△	発明例
3		有	5	○	○	○	△	発明例
4		有	10	○	○	○	○	発明例
5		有	20	○	○	○	○	発明例
6		有	30	○	○	○	○	発明例
7		有	50	○	○	○	○	発明例

(備考)

- (1) 溶射皮膜厚さは  $150 \mu\text{m}$  である。
- (2) 塩水噴霧試験は JIS Z2371 によって実施した。
- (3) 塩水噴霧試験結果の符号は次のようないわゆる内容を示す。  
 ○印 赤さびの発生なし △印 3 点未満の赤さび発生 ×印 全面に赤さびが発生

## (実施例2)

5 この実施例では、SUS304鋼（寸法：幅  $50\text{ mm} \times$  長さ  $60\text{ mm} \times$  厚さ  $3.2\text{ mm}$ ）試験片の片面を、プラスト処理し、その後、その表面に対し直接、大気プラズマ溶射法によって白色  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を溶射して  $150 \mu\text{m}$  の厚さに成膜したもの、および 80 mass% Ni - 20 mass% Cr 合金の大気プラズマ溶射によ

るアンダーコートを 150 μm の厚さに施工し、そのアンダーコート上に、トップコートとして大気プラズマ溶射法によって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜を 150 μm 厚に形成した試験片を準備した。その後、これらの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜の表面を電子ビーム照射することによって緻密化処理を行った。なお、比較例の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜として電子ビーム照射しないものも準備し、同じ条件で熱衝撃試験を行い、  
5 トップコートの複酸化物溶射皮膜の割れや剥離の有無を調査した。

前記熱衝撃試験は 500 °C に調整した電気炉中に 15 分間静置した後、20 °C の水道水中に投入した。この操作を 1 サイクルとし、その都度トップコートの外観状況を観察しつつ 5 サイクル実施した。試験片枚数は 1 条件当たり 3 枚とし、そ  
10 のうち 1 枚に亀裂が発生した場合は「1/3 割れ発生」ありと表示した。

表 3 は、以上の結果を要約したものである。この結果から明らかのように、基材上にアンダーコートを施工した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜では、電子ビーム照射の有無に限らず良好な耐熱衝撃性を発揮し、トップコートに割れなどの異状は認められなかつた。

15 これに対して、基材に直接 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜をトップコートとして形成した皮膜 (No. 1, 2) では、電子ビーム照射のない皮膜では 3 枚中 2 枚 (2/3 と表示) に割れが発生し、耐熱衝撃性に乏しいことがわかつた。

これらの結果から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜の電子ビーム照射による緻密化は表面近傍にとどまり、皮膜の内部は気孔の多い状態に維持されていることがわかつた。な  
20 お、これらの皮膜の耐熱衝撃性の向上に、少なくともアンダーコートの施工が有効であることがわかつた。

【表3】

No.	基材	溶射皮膜材料		電子ビーム照射の有無と その影響深さ		(500°C×15min) 合水中投入 5 回 熱衝撃試験結果	備考
		アンダー コート	トップ コート	有無	影響深さ (μm)		
1	無	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	—	—	2/3 割れ発生	比較例
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	5	—		
2	SUS304	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	—	—	1/3 割れ発生 割れ、剥離ともになし	発明例
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	5	—		
3	有	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	—	—	割れ、剥離ともになし	比較例
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	5	—		
4	有	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	—	—	割れ、剥離ともになし	発明例
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	10	—		
5	有	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	—	—	割れ、剥離ともになし	比較例
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	10	—		
6	有	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	無	—	—	割れ、剥離ともになし	発明例
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	10	—		

(備考)

- (1) アンダーコート (80Ni-20Cr)、トップコート (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) とも大気プラズマ溶射法により、それぞれ 150 μm 厚に形成  
 (2) 热衝撃試験結果欄の分数の表示は次の通りである。

1/3→3 枚の試験片中 1 枚にトップコート (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に割れもしくは剥離が発生

## (実施例3)

この実施例では、電子ビーム照射した砂色を示す色つき $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の耐  
弗素ガス特性を調査した。基材としてSUS304鋼（寸法：幅30mm×長さ  
50mm×厚さ3.2mm）の試験片面上に直接、白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射粉末材料  
5 を、大気プラズマ溶射して、150μm厚の白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜を得た。そ  
の後、この溶射皮膜を電子ビーム照射処理によって、皮膜表面から5μm深さの  
範囲を溶融し、緻密化させ砂色を呈する色つき溶射皮膜とした。

このような処理をした色つき溶射皮膜を有する試験片を、空気を除いたオート  
クレープ中に、HFガスを100hPaの分圧になるように導入した容器中に静  
10 置し、その後、オートクレープを300°Cに加熱、100時間の連続腐食試験を行った。  
なお、比較例として基材（SUS304）および電子ビーム照射をしていない白色 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜を同条件で試験した。

表4は、この結果を示したものである。No.1溶射皮膜（比較例）SUS3  
04鋼基材が、HFガスによって激しく腐食されて、試験片の全面にわたって微  
15 細な赤さびが発生した。また、電子ビーム照射をしない白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜  
(No.2)は、皮膜自体は健全であったが、SUS304鋼基材から完全に剥  
離し、基材表面には赤さびの発生が認められた。

この結果から、電子ビーム照射処理しない $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜では、皮膜の気孔  
部からHFガスが内部へ侵入して、基材を腐食させることによって、皮膜と基材  
20 との接着力を消失させたものと考えられる。

これに対して、電子ビーム照射してアイボリーに変色した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜  
は、電子ビーム照射時の皮膜表面の溶融状態から、冷却凝固する際に発生する微  
細な割れは存在するものの、基材に達する貫通気孔が非常に少ないと  
皮膜の剥離ではなく、高い耐防食性能を発揮したものと考えられる。

【表4】

No.	基材	溶射皮膜 材料	電子ビーム 照射の有無	皮膜の外観		腐食試験結果		備考
				照射前	照射後	HFガス・300°C・100h	全面に赤さびが発生	
1			—	—	—	—	—	比較例
2			無	白色	—	皮膜剥離	皮膜剥離	比較例
3	SUS304	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	白色	砂色	赤さびの発生1カ所	皮膜剥離せず	発明例
4			有	白色	砂色	皮膜剥離せず	皮膜剥離せず	発明例

(備考)

- (1) 膜厚は大気プラズマ溶射法による 150 μm
- (2) 電子ビーム照射による皮膜の溶融層は 5 μm 厚

(実施例4)

この実施例では、電子ビーム照射した本発明に適合する色つき Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮

膜の耐プラズマエロージョン性を調査した。電子ビーム照射試験片としては、実施例3と同じものを用いCF<sub>4</sub>ガスを60.1m/min、O<sub>2</sub>を2ml/min流れる雰囲気を構成する反応性プラズマエッティング装置を用いて、プラズマ出力80W、照射時間500分の連続処理を行った。なお、比較例の試験片として、大5 気プラズマ溶射によって形成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜およびSiO<sub>2</sub>溶射皮膜と同じ条件で試験した。

表5は、この試験結果を示したものであり、比較例のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜のプラズマエロージョン量は1.2~1.4μmであるのに対し、電子ビーム照射した色つきAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜では、エロージョン量は25~40%に減少し、溶射皮膜表面の緻密化による耐エロージョン性の向上が明らかとなった。なお、もう一つの比較例のSiO<sub>2</sub>皮膜はCF<sub>4</sub>ガスによる化学的作用を受け易いこともあって、供試皮膜中最大の侵食量：20~25μmに達し、この種の環境下では使用できないことが確認された。

【表5】

No.	基材	溶射皮膜 材料	電子ビーム照射の有無と その影響深さ		プラズマ エロージョン 深さ ( $\mu\text{m}$ )	備考
			有無	影響深さ ( $\mu\text{m}$ )		
1	SUS304	$\text{Al}_2\text{O}_3$	無	—	1.2~1.4	比較例
2			有	3	0.5~0.75	発明例
3			有	10	0.4~0.70	発明例
4		$\text{SiO}_2$	無	—	20~25	比較例

(備考)

- (1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜の厚さは  $150\mu\text{m}$  である。
- (2) 溶射皮膜の表面はすべて鏡面研磨した後、供試した。
- (3) 評価は、試験片表面の 3 カ所についてエロージョン深さを測定し、その計測値の範囲を示した。

(実施例5)

- この実施例では、実施例2の試験片を用いて、砂色 (2.5Y 7.5/2) を呈する色つき  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射皮膜の耐摩耗性と、電子ビーム照射処理しない溶射皮膜と比較した。供試した試験装置および試験条件は、下記の通りである。
- 試験方法：J I S H 8 5 0 3 めっきの耐摩耗試験方法に規定されている往復運動摩耗試験方法を採用した。
- 試験条件：荷重  $3.5\text{N}$ 、往復速度 40 回/分を 10 分 (400回) と 20 分 (800回) 実施、摩耗面積  $30 \times 12\text{mm}$ 、摩耗試験紙 CC 320
- 評価は、試験前後における試験片の重量測定を行い、その差から摩耗量を定量して比較した。
- なお、この試験では、比較例として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の大気プラズマ溶射皮膜に電子ビーム処理をしない例を示した (No. 1)。
- 15 上記試験結果を表6に示した。この結果から明らかかなよう、発明例である砂色

のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶射皮膜（No. 2、3）は、摩耗に伴う重量減少量が比較例の摩耗量の40～50%程度にとどまっており、本発明に適合するものは優れた耐摩耗性を発揮することが判明した。なお、この結果には、電子ビーム照射による表膜表面の平滑性の向上と皮膜を構成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の相互結合力の強さなどが含まれているものと考えられる。

【表6】

No.	溶射法	皮膜の外観色	アンダー コートの有無	電子ビーム照射の有無 と皮膜の色		皮膜の 気孔率 (%)	摩耗試験による 重量減少量 (mg)		備考
				照射の有無	外観色		400回後	800回後	
1	大気	白色	有	無	白色	3~8	38~57	72~91	比較例
2	プラズマ	白色	有	有(3 μm)	砂色	0.1~0.3	18~30	30~38	発明例
3	溶射	白色	有	有(5 μm)	砂色	0.1~0.2	18~28	28~39	発明例

(備考)

- (1) 試験片は1条件当たり3枚供試 電子ビーム照射の有無欄の数字は溶融層厚を示す。
- (2) 皮膜のアンダーコート (80Ni-20Cr) 100 μm、トップコートの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶射皮膜の厚さは 180 μm
- (3) 皮膜の気孔率は皮膜断面を画像解析装置により測定
- (4) 皮膜の耐摩耗性試験は JIS H8503 めつきの耐摩耗試験方法に規定する往復運動摩耗試験方法によって実施

### 産業上の利用可能性

本発明の技術は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の溶射皮膜が施工されている工業分野で広く利用できる。また、本発明の技術は、輻射熱吸収効果が高く、ヒーターの保護皮膜や受熱板用皮膜として用いることができる。また、本発明の技術は、基材表面に形成した溶射皮膜の構成粒子どうしの溶融結合による平面性状に優れるので、機械加工による表面精度仕上げが可能であり、精密機械用部品材料として効果的に用いられる。さらに、ハロゲンやハロゲン化合物のガス雰囲気中でプラズマエッ칭反応を行う半導体加工・製造・検査装置用部材や液晶製造装置用部材保護技術などの部材としても好適に用いられる。

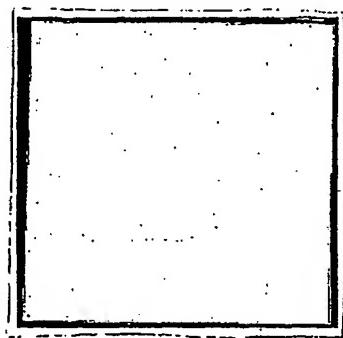
## 請求の範囲

1. 基材の表面が、灰白色よりも低明度の無彩色もしくは有彩色の $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる色つき溶射皮膜にて被覆されていることを特徴とする耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。  
5
2. 基材の表面と前記色つき溶射皮膜との間に、金属・合金もしくはサーメットの溶射皮膜からなるアンダーコートが設けられていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。
3. 前記色つき溶射皮膜は、電子ビーム照射処理あるいはレーザービーム照射  
10 処理によって、溶射粉末材料の固有色である白色がもつ明度を下げるかまたは色相、彩度を変えて灰白色よりも濃い無彩色もしくは有彩色にしたことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。
4. 前記色つき溶射皮膜は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射粒子の堆積によって、 $50 \sim 200$   
15  $\mu\text{m}$ 厚さにしたものであることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。
5. 前記色つき溶射皮膜は、表面から $50 \mu\text{m}$ 未満までの範囲の部分が、電子  
ビーム照射あるいはレーザービーム照射によって、再溶融後、凝固した層である  
ことを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の耐損傷性等  
に優れる溶射皮膜被覆部材。
- 20 6. 上記アンダーコートは、 $\text{Ni}$ およびその合金、 $\text{Mo}$ およびその合金、 $\text{Ti}$ およびその合金、 $\text{Al}$ およびその合金、 $\text{Mg}$ 合金のうちから選ばれるいずれか1種以上の金属もしくは合金、またはこれらの金属・合金とセラミックスからなる  
サーメットを $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の厚さに形成した溶射皮膜であることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材。
- 25 7. 基材の表面に直接、またはその基材表面に形成したアンダーコートの表面  
に、白色の固有色を有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射粉末材料を溶射し、次いで、その溶射によ  
って得られた白色の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の表面を、電子ビーム照射あるいはレー

ザービーム照射することによって、該溶射皮膜の表面の色を灰白色よりも低明度の無彩色もしくは有彩色に変化させることを特徴とする耐損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

8. 前記電子ビーム照射処理あるいはレーザービーム照射処理によって、白色  
5 の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜の表面から $50 \mu\text{m}$ 未満の部分を、灰白色よりも低明度の無  
彩色もしくは有彩色に変化させることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の耐  
損傷性等に優れる溶射皮膜被覆部材の製造方法。

FIG 1a 電子ビーム照射前



色相 (Munsell)  
N 9. 2 5 ~ N 9. 5

FIG 1b 電子ビーム照射後



色相 (Munsell)  
2. 5 Y 8 / 2

FIG.2a 表面

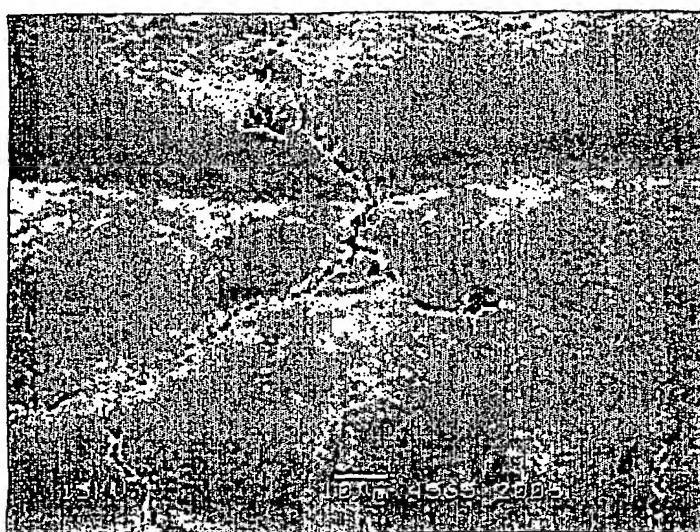


FIG.2b 断面

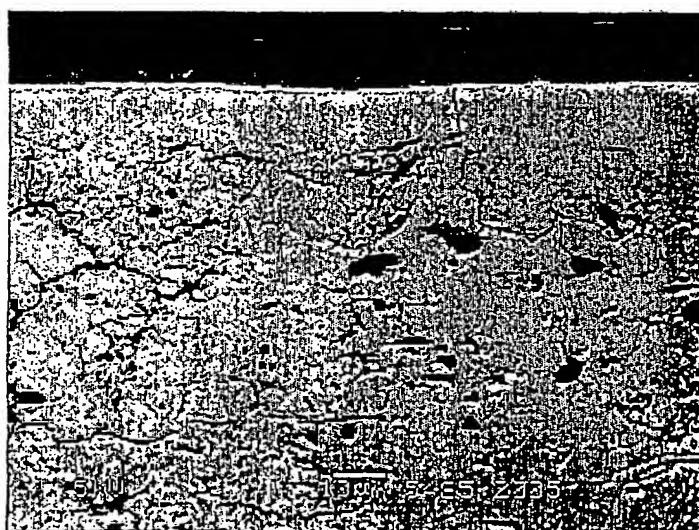


FIG.3a

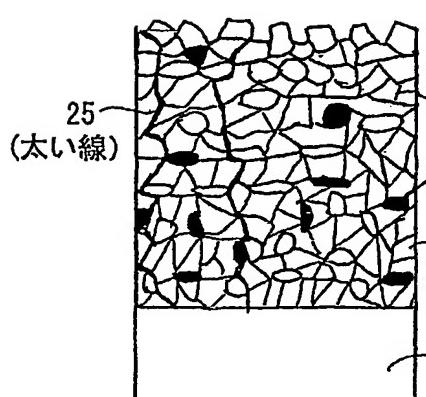


FIG.3b

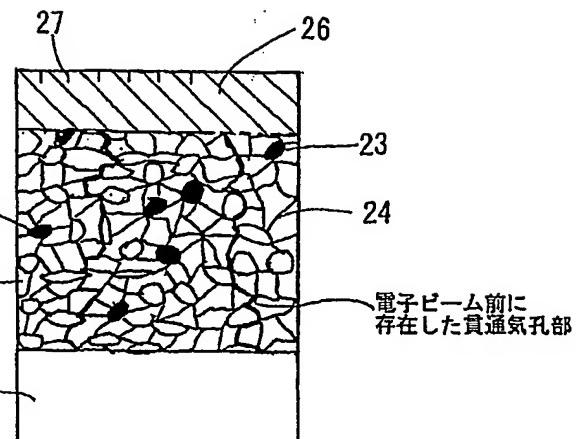


FIG.4a

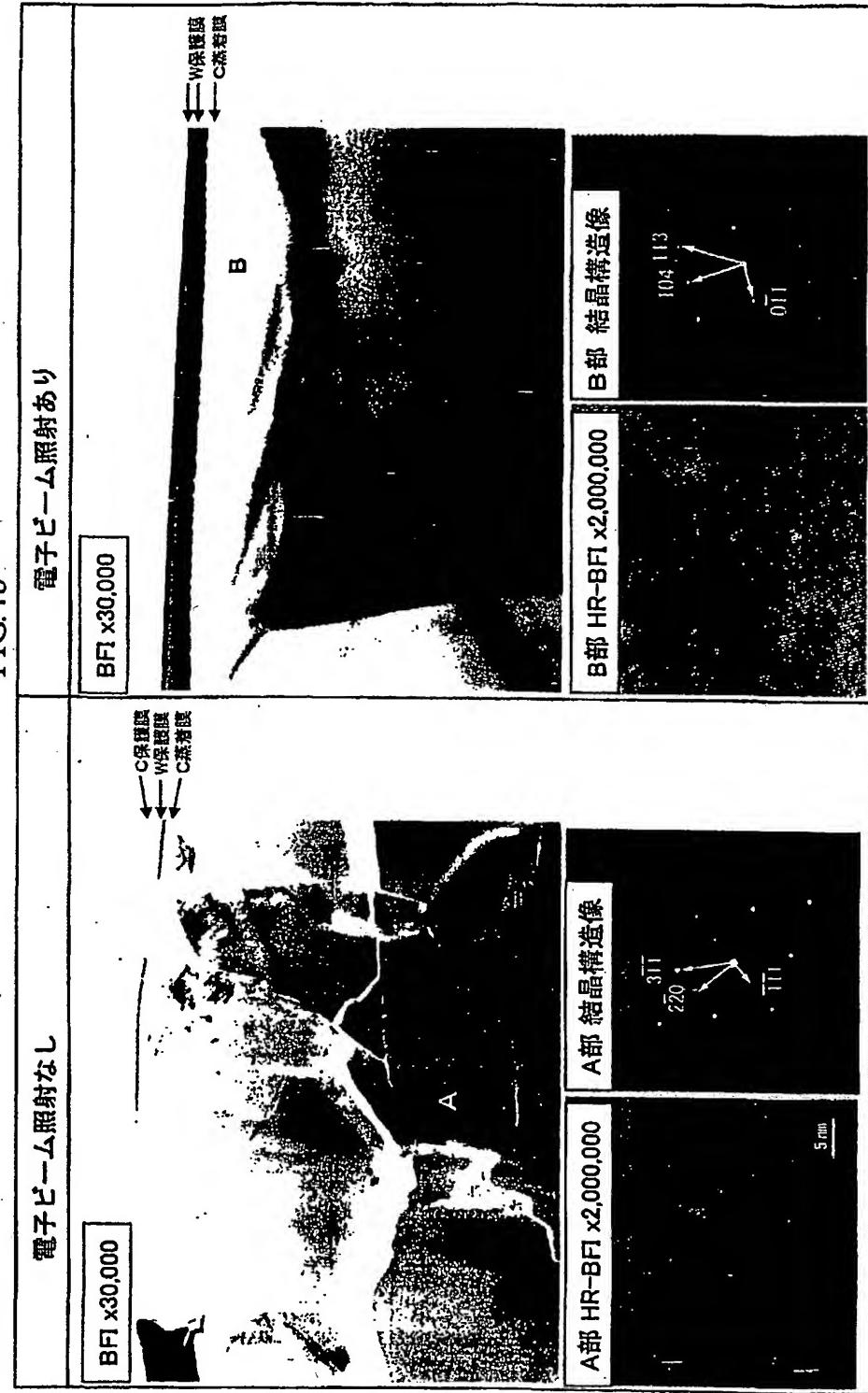
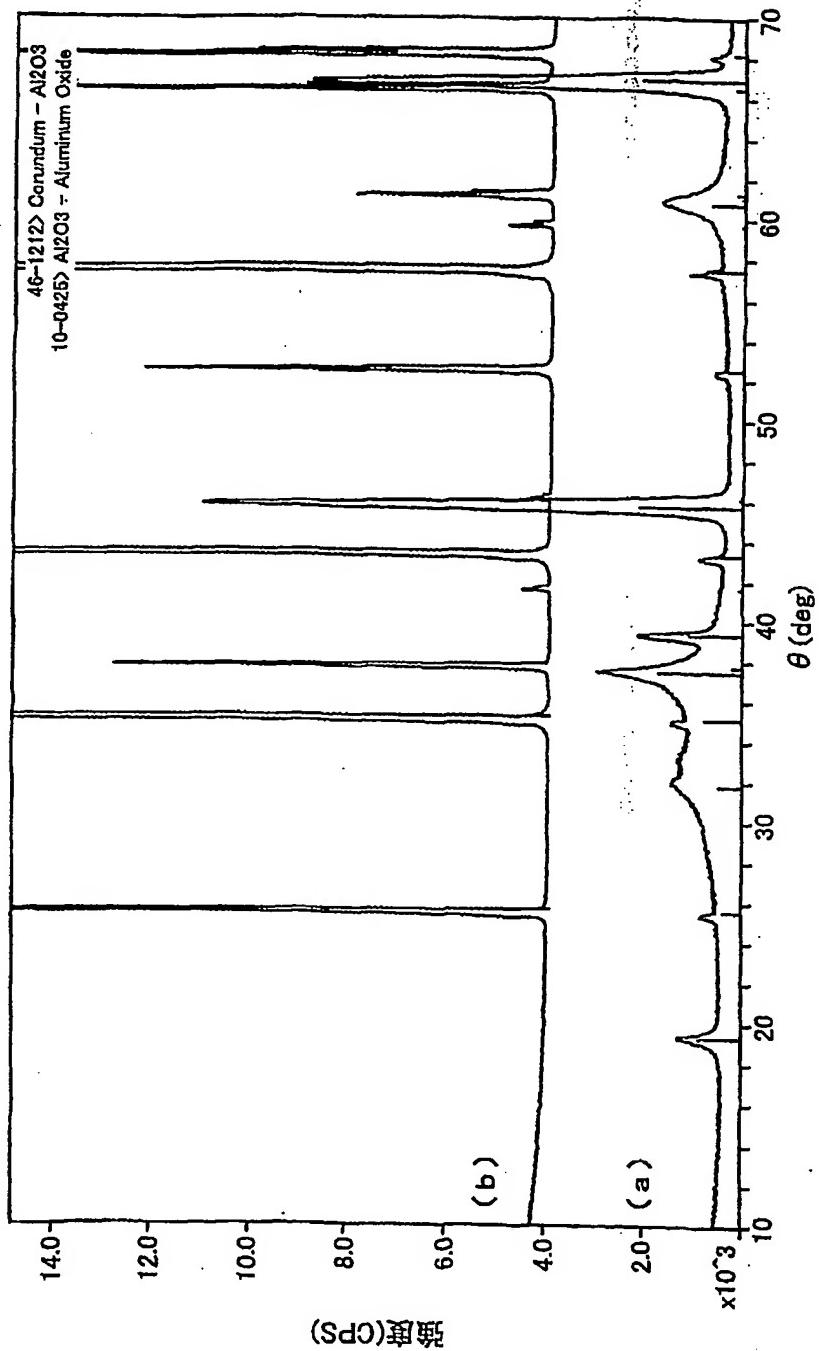


FIG.5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316788

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C4/10(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i, C23C4/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C4/10, C23C4/06, C23C4/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-30658 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 12 February, 1986 (12.02.86), Claims; page 2, upper right column, line 9 to lower left column, line 4; lower right column, lines 1 to 20; Fig. 1 (Family: none)	1,3-5,7,8 2-8
X	JP 61-104062 A (Tsukishima Kikai Co., Ltd.), 22 May, 1986 (22.05.86), Claims; page 2, lower right column, line 18 (Family: none)	1,3,7 2-8
Y	JP 2004-269951 A (Tocalo Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims; page 3, lines 43 to 47; examples (Family: none)	2-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 November, 2006 (21.11.06)Date of mailing of the international search report  
28 November, 2006 (28.11.06)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C4/10(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i, C23C4/18(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C4/10, C23C4/06, C23C4/18

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 61-30658 A (昭和電工株式会社) 1986.02.12, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第9行-第2頁左下欄第4行,	1, 3-5, 7, 8
Y	第2頁右下欄第1-20行、第1図 (ファミリーなし)	2-8
X	J P 61-104062 A (月島機械株式会社) 1986.05.22, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第18行 (ファミリーな	1, 3, 7
Y	し)	2-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
 の理解のために引用するもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
 以後に公表されたもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す  
 る文献（理由を付す）  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
 よって進歩性がないと考えられるもの  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 21.11.2006	国際調査報告の発送日 28.11.2006
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 松本 要 電話番号 03-3581-1101 内線 3425 4E 3134

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-269951 A (トーカロ株式会社) 2004.09.30, 特許請求の範囲, 第3頁第43-47行, 実施例(アミリーなし)	2-8